

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09235356 A**

(43) Date of publication of application: **09.09.97**

(51) Int. Cl.
C08G 59/40
C08G 18/58
C08G 59/14
C09D 11/02
C09D 11/02
C09D 11/02
C09D135/00
C09D163/10
H05K 3/28

(21) Application number: **08041115**

(22) Date of filing: **28.02.96**

(71) Applicant: **GOOU KAGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor:
HASHIMOTO SOICHI
YOSHIOKA KOUICHI
MIZUSHIMA MASAHIRO
ODA TOSHIKAZU

(54) **EPOXY RESIN COMPOSITION AND
SOLDER-RESISTANT PHOTOINK, AND PRINTED
CIRCUIT BOARD AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a specific epoxy resin and a UV light-curable resin, good in a finger touch drying property, wide in a precure-allowing range, capable of being preserved for a long period, and useful for solder-resistant photoinks excellent in resolution and sensitivity.

SOLUTION: This epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin produced by extending the chain of (A₁) an epoxy compound such as an aromatic novolak epoxy resin (e.g. a phenol novolak, cresol novolak or bisphenol novolak epoxy resin) with (A₂) a compound having two or more isocyanate groups in the molecule, such as toluylene

diisocyanate, (hydrogenated) xylylene diisocyanate or isophorone diisocyanate, and (B) a UV light-curable resin having photopolymerizable ethylenic unsaturated groups and carboxyl groups (e.g. an epoxy acrylate resin having an acid value of 30-160).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235356

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NKH		C 0 8 G 59/40	NKH
18/58	NEK		18/58	NEK
59/14	NHB		59/14	NHB
C 0 9 D 11/02	PTU		C 0 9 D 11/02	PTU
	PTV			PTV
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-41115

(22)出願日 平成8年(1996)2月28日

(71)出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(72)発明者 橋本 壯一

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 由岡 公一

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 水島 正博

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 西川 恵清 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びフォトソルダーレジストインク並びにプリント配線板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを調製することができるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 A. エポキシ化合物を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したエポキシ樹脂、B. 光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. エポキシ化合物を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したエポキシ樹脂、

B. 光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂を含んで成ることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物に、

C. 光重合開始剤及び

D. 希釈剤を配合して成ることを特徴とするフォトソルダーレジストインク。

【請求項3】 A. 鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物が芳香族エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物又は請求項2記載のフォトソルダーレジストインク。

【請求項4】 A. 鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物がノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物又は請求項2又は3記載のフォトソルダーレジストインク。

【請求項5】 請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し硬化させてソルダーレジストを形成して成ることを特徴とするプリント配線板。

【請求項6】 請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリキュアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジストを形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトソルダーレジストインクやカラーフィルターの保護膜や画素子に用いるエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂を含有して調製され紫外線硬化性及び熱硬化性を有する希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインク、並びにこのフォトソルダーレジストインクで形成されるソルダーレジストを有するプリント配線板、及び上記フォトソルダーレジストインクを用いたプリント配線板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用及び産業用の各種プリント配線板の製造におけるソルダーレジストパターンの形成法として、プリント配線板の高配線密度化に対応するため、スクリーン印刷法に替わって、解像性及び寸法精度等に優れたドライフィルムや液状のフォトレジストインクを用いる方法が大きな位置を占めてきている。

【0003】 上記のフォトレジストインクの中で液状の

フォトソルダーレジストインク（一般に液状フォトソルダーレジストインクと称される）としては、特公昭56-40329号公報に、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させると共に多塩基酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂を必須成分とする組成物が示されている。また、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシアクリレートに多塩基酸無水物を付加してなる希アルカリ溶液に可溶性紫外線硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなる熱硬化性成分を含有する希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクが開示されている。

【0004】 これらの紫外線硬化性樹脂とエポキシ化合物とを配合したレジストインクは、紫外線による硬化後に加熱硬化させることにより、最終的に良好な物性のソルダーレジストが得られるため、特に産業用及び民生用でも高品位を要求されるプリント配線板の製造に使用されている。このレジストインクの場合、用いられる紫外線硬化性樹脂には上記の如く多塩基酸無水物によりソルダーレジストインクを希アルカリ溶液で現像可能とするに十分な量のカルボキシル基が導入されているが、このインク中に同時に配合される熱硬化性エポキシ化合物は、加熱によりエポキシ基が重合し、またソルダーレジスト中の紫外線硬化性樹脂等からくるカルボキシル基を封鎖し、併せてソルダーレジストの架橋密度を向上させることで最終的に形成されるソルダーレジストを熱的、化学的に安定させ、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐電蝕性及び耐金めつき性等を向上させる効果を有する。

【0005】 上記レジストインクを使用してプリント配線板製造用基板上にソルダーレジストパターンを形成するためには、通常、以下の方法が採られる。例えば、予め導体パターンの形成されたプリント配線板製造用基板上等にレジストインクを浸漬法、スプレー、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター又はスクリーン印刷等により塗布した後、希釈剤たる有機溶剤を揮散させるために例えば60～120℃でプリキュアを行なう。次にパターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接又は間接的に当てがい、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射した後、現像により露光硬化された乾燥塗膜のパターンを形成し、さらに例えば120～180℃で30分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることでレジストの被膜強度、硬度及び耐薬品性等を向上させるのである。

【0006】 この方法において、プリキュアは、塗布されたレジストインク層を非粘着性のものにすると共にネガマスクの脱着を可能とし、さらにはその汚損防止等を図るために有用な工程である。しかし、上記レジストインク中にエポキシ化合物を配合した場合、それと紫外線硬化性樹脂中に存在するカルボキシル基等との反応によ

る熱硬化がプリキュア条件下においても起こるため、現像工程での現像不良及び解像性不良等を生じ易い。特にエポキシ化合物として汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物を用いた場合はこの傾向が著しく、許容されるプリキュア条件は温度及び時間共に穏やかな範囲であり、通例80℃で20分以下、特別な場合でも80℃で30分程度以下であった（以下、許容されるプリキュア条件の幅を「プリキュア許容幅」と称する。）。

【0007】この現象が生じるのは、上記レジストインクにおいては紫外線硬化性樹脂と溶剤可溶性エポキシ樹脂の相溶性が良く、両者が乾燥塗膜形成過程及び形成された乾燥塗膜中において均質な混合状態にあることから、カルボキシル基とエポキシ基との反応が容易に起こることによるものと推定される。また、この様な混合状態の均質性から、溶剤可溶性エポキシ樹脂の配合量を多くすると紫外線硬化性を有する成分が希釈され、その結果として感度不良を生じる傾向にある。さらに、上記のように緩やかなプリキュア条件を採る場合、希釈溶剤が乾燥塗膜中に残存し易く、そのためにパターンマスクの汚損を生じたり、乾燥塗膜表面からのパターンマスクの剥離が困難となったりするおそれがある。これは、プリキュア後のレジストインク層の非粘着性は、上記レジストインクの乾燥性及び乾燥後に基板上に残存するレジストインク成分、即ち、紫外線硬化性樹脂及びエポキシ化合物等の混合体からなる塗膜の指触乾燥性（指で塗膜にふれたときの表面粘着性）に依存するからである。

【0008】また、実際のプリント配線板の製造においては、作業上の必要から、液状フォトソルダーレジストインクを塗布しプリキュアした状態でプリント配線板製造用基板を一時保存しておき、翌日或は数日後に露光工程にかけられる場合もあるが、上記レジストインクによる場合は、室温においてもある程度エポキシ化合物による硬化が進行するため、長時間の保存により現像不良及び解像性低下が起こり易い。

【0009】上記問題を解決するものとしては、特開平1-141904号、特開平3-250012号及び特開平4-217252号の各公報に、ビスフェノールA型エポキシアクリレートに酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂、ノボラック型エポキシアクリレートに酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂等にエポキシ化合物としてトリグリシジルイソシアヌレート等の希釈剤に難溶な微粉状のものを配合した希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクが開示されている。

【0010】このレジストインクにおいて、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物はプリキュア時には被膜中に固体として不均一に存在しており、紫外線硬化性樹脂との間で絡みが少なく、該樹脂中に存在するカルボキシル基との接触が小さいため硬化反応が進みにくい。加えて、プリキュア後においては被膜中の紫外線硬化性成分

が不均一に存在するエポキシ化合物の微粒子以外の部分に高濃度に保たれるため、紫外線露光時の感度の低下の問題も少ない。一方、ポストベーク（最終的な熱硬化）時に該エポキシ化合物の融点以上の温度にすればソルダーレジストの被膜強度、硬度及び耐薬品性等の向上が可能になるという利点を有する。

【0011】上記利点から、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物が用いられるが、この場合、プリキュア後の塗膜の熱硬化性は微粉状エポキシ化合物の粒子径によって支配される。たとえ加熱によって微粉状エポキシ化合物が溶融したとしても、乾燥塗膜中で紫外線硬化性樹脂等と完全に均一な状態となることは困難であり、エポキシ化合物と紫外線硬化性樹脂等との境界面が明確であることが避けられない等の問題がある。そこで、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物の粒子径をできるだけ小さくすべく各種方法が採られているが、これら物理的粉碎で得られる微粉末の粒子径には限界がある。

【0012】例えば特開平6-95384号公報には、紫外線硬化性樹脂と、常温固体の希釈剤難溶性エポキシ化合物としてトリグリシジルイソシアヌレートを用いたものが開示されている。ここでは、露光時の感度向上及びポストベーク時により速やかに熱硬化反応を進行させてレジスト被膜の耐性及び信頼性の向上を図るために特定の分散方法を採用すると共に希釈剤難溶性のエポキシ化合物を著しく細かくすることが必要であり、その実施例においてはトリグリシジルイソシアヌレートをロールミル等で粉碎するだけでは効果が不十分であると指摘されている。したがって、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を使用する限りにおいては、プリキュア許容幅は確保できても耐熱性及び耐電蝕性等のレジストの被膜物性向上には一定の限界があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを調製することができるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0014】また本発明の他の課題は、使用時においては、プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有し、さらに基板との密着性に優れると共に、優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めつき性等を有するソルダーレジストを形成することができる希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクを提供することにある。

【0015】さらに本発明の他の課題は、上記フォトソルダーレジストインクを用いて製造される優れた物性を有するプリント配線板、つまりソルダーレジストと基板

との密着性に優れ、また優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を有するプリント配線板及びその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物は、A. エポキシ化合物を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したエポキシ樹脂、

B. 光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂を含んで成ることを特徴とするものである。

【0017】また本発明の請求項2に記載のフォトソルダーレジストインクは、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物に、

C. 光重合開始剤及び

D. 希釈剤を含んで成ることを特徴とするものである。

【0018】上記のA. 鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物としては、芳香族エポキシ樹脂を用いることができる。また上記のA. 鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物としては、ノボラック型エポキシ樹脂を用いることができる。本発明の請求項5に記載のプリント配線板は、請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板1の表面に塗布し硬化させてソルダーレジスト6を形成して成ることを特徴とするものである。

【0019】また本発明の請求項6に記載のプリント配線板の製造方法は、請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板1の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリキュアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジスト6を形成することを特徴とするものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

< A. 鎖延長したエポキシ樹脂について > 鎖延長したエポキシ樹脂Aは、エポキシ化合物を1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したものである。エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1, 6-ヘ

キサンジオールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等のポリオールポリグリシジルエーテル化合物、及びアジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、又は脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学社製「EHPE-3150」）、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製EPPN-501、及び502H、並びにダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂等、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが挙げられ、これらの内から少なくとも1種以上を選択して使用することができる。これらの中でも、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ化合物が好適であり、特に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂の場合、得られる鎖延長したエポキシ樹脂Aはエポキシ当量が低くかつ大きな分子量が得られるため、ポストバーク時に十分な硬化が可能であり最適である。

【0021】さらに、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられ、これらの内から少なくとも1種以上を選択して使用することができる。特に、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が好ましい。

【0022】鎖延長したエポキシ樹脂Aは、上記の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を上記のエポキシ化合物に反応させて鎖延長することにより

得られる。具体的にその例を挙げれば、エポキシ化合物に対して上記1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物0.1～15重量%、好ましくは0.2～10重量%を、常法により、触媒として例えばジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物若しくはベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類等を加えてまたは加えずに20～120℃の反応温度で反応させて鎖延長したエポキシ樹脂Aを得ることができる。

【0023】ここで、上記イソシアネート化合物が0.1重量%以下の場合には鎖延長の効果が得にくく、15重量%以上の場合には分子量が大きくなり過ぎたりイソシアネート基の残存等によりインクの保存安定性が低下したりして好ましくない。なお、これらの反応については、上記エポキシ化合物中の官能基であって、イソシアネート基と反応可能なもの、例えば水酸基等に対してイソシアネート化合物を反応させて生成物を得たものと推定できる。上記原料エポキシ化合物に含有される水酸基としては、例えばそのエポキシ基から誘導される副生のグリコール基、または二級水酸基等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、イソシアネート基と反応する基を有していれば、鎖延長したエポキシ樹脂の原料として使用可能である。なお、一般的に言えば、工業用グレードのエポキシ化合物は上記の副生グリコール基若しくは二級水酸基等の基を有している。

【0024】また、これらの反応は、エポキシ化合物中の水酸基等の官能基に対して、好ましくはイソシアネート基0.05～1.5化学当量、さらに好ましくは1.0化学当量以下となる比でおこなう。イソシアネート基が過剰の場合には反応後、溶剤等の水酸基含有化合物にて未反応イソシアネート基を消費することが好ましい。

【0025】上記のようにイソシアネート化合物で架橋、鎖延長したエポキシ樹脂は、エポキシ化合物とイソシアネート化合物の比率によりその重量平均分子量を自由に調整でき、これらの条件を選定することにより、常温で粘着性のない固体とすることができる。また、この場合、エポキシ化合物は少なくとも1種を選択して使用すればよく、イソシアネート化合物についても少なくとも1種を選択して使用すればよい。本発明のレジストインクにおいては、上述の鎖延長したエポキシ樹脂Aを用いることにより、プリキュア後の指触乾燥性等の優れた皮膜特性が得られると共に良好なプリキュア許容幅が得られる効果を有する。

【0026】鎖延長したエポキシ樹脂Aは、通常の場合、あらかじめ一部架橋構造を有しているが、ポストバーク工程において、さらにエポキシ基が重合し、あるいはエポキシ基がレジストインク成分中（紫外線硬化性樹脂成分中）のカルボキシル基を封鎖することにより、ソルダーレジストの架橋密度を高くして最終的に形成されるソルダーレジストを熱的、化学的に安定にし、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐電蝕性及び耐金めつき性等を向上

させる効果を有する。

【0027】ところで、従来においては、前述のように、レジストインク中に従来のエポキシ化合物を配合した場合に、それと紫外線硬化性樹脂中に存在するカルボキシル基との反応による熱硬化がプリキュア条件下においても起こるため、現像工程での現像不良及び解像性不良等を生じ易く、特に紫外線硬化性樹脂及び希釈剤等と相溶性の良い希釈剤可溶性エポキシ化合物を使用した場合にこの問題は大きいとされており、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を使用するのをもこれを回避するためであった。

【0028】しかしながら、本発明のレジストインクにおいて熱硬化性成分として配合される鎖延長したエポキシ樹脂Aは、インク中で紫外線硬化性樹脂及び希釈剤等と相溶し、また乾燥塗膜中ではカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と相溶性が良好であるにもかかわらず、プリキュア条件下においての熱硬化による現像性及び解像性不良の問題が生じず、逆に良好な現像性、解像性及びプリキュア許容幅を示す。この詳細な理由は明かではないが、上記レジストインクの乾燥塗膜中では、カルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と鎖延長したエポキシ樹脂は見かけ上は相溶性が良好またはわずかに濁りを生じる程度の相溶可能な状態であるが、微細なレベルでは非相溶性を呈し、プリキュア条件下においては相互に反応するのが困難な程度に、各成分が明確な相分離状態にあるためであるとの一応の推定が可能である。

【0029】上記理由により、本発明のレジストインクは、その粒子径が物理的粉碎方法により制約を受ける希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を用いた場合よりはるかに微細なレベルでの相分離状態にあることから、プリキュア後のポストバーク工程においてエポキシ化合物の熱硬化によるソルダーレジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めつき性及び耐電蝕性等の向上の目的が粒子径の制約を受けることなく十分に達成され、かつ鎖延長したエポキシ樹脂自体があらかじめ架橋構造を一部有していることと併せて特に耐金めつき性及びはんだ耐熱性においてその効果が顕著である。

【0030】レジストインク中における鎖延長したエポキシ樹脂Aの配合量は、上記作用をより効果的に生起させるために、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したインク成分全量に対して0.1～50重量%であることが望ましく、特に0.1～30重量%の範囲において最適な効果が得られる。鎖延長したエポキシ樹脂の配合量がインク成分全量に対して0.1重量%未満であると、熱硬化するエポキシ化合物の量が少なくなつて、ソルダーレジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めつき性及び耐電蝕性等の向上を達成することができにくくなり、また鎖延長したエポキシ樹脂の配合量がインク成分全量に対して50重量%を超えると、紫外線硬化性

樹脂の量が少なくなるとレジストインクの良好な現像性や解像性を得ることが困難になってくる。

【0031】なお、上記効果を保持し得る範囲（エポキシ化合物の全量に対して50重量%以下）で、その他の公知のエポキシ化合物を鎖延長したエポキシ樹脂と共に使用することは可能である。このようなエポキシ化合物として、例えば溶剤難溶性エポキシ化合物、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物が挙げられ、例えばトリグリシジルイソシアヌレート、YX 4000（油化シェルエポキシ社製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学社製「EHPE-3150」）等、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが挙げられる。

【0032】＜B. 光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂について＞本発明に使用する紫外線硬化性樹脂成分Bは、光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有するものである。これは、本発明のフォトレジストインクを希アルカリ溶液で現像可能なものとするために配合される。この例としては、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸及び不飽和又は飽和多塩基酸無水物を付加したもの、無水マレイン酸共重合体にグリシジル（メタ）アクリレート若しくはヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を付加したもの、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等カルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体との共重合体に対しグリシジル（メタ）アクリレート等エポキシ基を1個のみ含有するエチレン性不飽和単量体を付加したもの、或いはエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を単位として含む重合体に（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸を付加し、さらに多塩基酸無水物を反応させて得られるもの等を挙げることができる。

【0033】本発明のレジストインクに使用する紫外線硬化性樹脂Bの一例は、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸及び不飽和又は飽和多塩基酸無水物を付加して光反応性不飽和基を導入することにより得られるエポキシアクリレート系紫外線硬化性樹脂である。上記エポキシ樹脂としては、例えばノボラック型エポキシ樹脂（フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等）、ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂（例えば、ダイセル化学工業社製EHPE-3150）、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製EPPN-502H、並びにダウケミカル社製タクトックス742等）及びポリブタジエン変性等のグリシジルーエーテル型のエポキシ樹脂等、1

分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが挙げられ、これらは少なくとも1種を選択して使用すればよい。

【0034】不飽和モノカルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸により導入されたエチレン性不飽和基の光反応性に優れているので、不飽和モノカルボン酸としては（メタ）アクリル酸を用いるのが好ましい。また、飽和又は不飽和多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-エチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-エチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-プロピルテトラヒドロ無水フタル酸、4-プロピルテトラヒドロ無水フタル酸、3-ブチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-ブチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-プロピルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-プロピルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-ブチルヘキサヒドロ無水フタル酸及び4-ブチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物が挙げられる。

【0035】なお、このエポキシアクリレート系紫外線硬化性樹脂は、常法での種々の合成法によって製造可能である。この紫外線硬化性樹脂は、その製造の中間体又は生成物中に存在するヒドロキシル基、カルボキシル基又はエポキシ基がこれらと反応可能な官能基を有する化合物で修飾されていても良く、例えば、エチレン性不飽和基を増加させる、分子量を増加させる等の修飾が可能である。

【0036】得られたエポキシアクリレート系紫外線硬化性樹脂の酸価は、30～160程度であることが好ましい。その酸価が30より小さい場合は本発明のフォトレジストインクの希アルカリ溶液による現像性が悪くなり、逆に160より大きい場合は硬化レジスト皮膜の耐薬品性等の特性を低下させる要因となる。本発明のレジストインクに使用する紫外線硬化性樹脂Bの他の一例は、無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体にヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート又はエポキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られる無水マレイン酸共重合体系紫外線硬化性樹脂である。

【0037】この種の紫外線硬化性樹脂Bとしては、例

例えば、無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、例えばスチレンー無水マレイン酸共重合体（例えばアトケム社製SMAシリーズ等）、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体（例えばISP社製ガントレットANシリーズ等）、（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、 α オレフィンー無水マレイン酸共重合体又は無水マレイン酸ー無水イタコン酸ーその他の不飽和単量体の共重合体等の無水マレイン酸共重合体に、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、又はグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート等の酸無水物と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて光反応性不飽和基を導入することにより得られる紫外線硬化性樹脂が挙げられる。これらは、常法での種々の合成法によって合成可能である。

【0038】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記鎖延長したエポキシ樹脂Aと紫外線硬化性樹脂Bとを公知の方法で混合することによって調製される。この場合、鎖延長したエポキシ樹脂Aが10～90重量%、紫外線硬化性樹脂Bが10～90重量%の配合割合で調製することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、熱による後硬化処理を加えないことにより、エッチングレジストインクとしても使用することができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、カラーフィルター保護皮膜の形成用として、また、例えばアゾレーキ系、不溶性アゾ系またはフタロシアニン系等の有機顔料、並びにミロリブルー、酸化鉄、コバルト系統の無機顔料及び油溶性染料、塩基性染料、分散染料等の適当な顔料または染料を着色剤として選択することにより、カラーフィルター画素子形成用組成物として用いることができる。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ホログラム製造、光三次元造形用及びマイクロモータのフラットコイル等の製造用、或いはマイクロマシン部材若しくはマイクロマシン製造等のための感光性樹脂組成物としても使用することができる。

【0039】また本発明に使用する紫外線硬化性樹脂Bは、各々単独で或いは併せて用いることができるが、レジストインクとして使用する場合は、その合計配合量は、インクの良い感度及び作業特性並びに最終的に形成されるレジストの良好な物性を確保するため、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したレジストインク成分全量に対し10～80重量%であることが望ましい。紫外線硬化性樹脂の配合量がレジストインク成分全量に対して10重量%未満であれば、紫外線硬化性樹脂の量が少な過ぎてソルダーレジストインクの良好な現像性や解像性を得ることができなくなり、また紫外線硬化性樹脂の配合量が80重量%を超えると、熱硬化するエ

ポキシ化合物の量が少なくなつて、ソルダーレジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めつき性及び耐電蝕性等の向上を達成することができなくなる。

【0040】＜C. 光重合開始剤について＞上記紫外線硬化性樹脂Bの反応を開始させる光重合開始剤Cとしては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、及びアセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、及び2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、及び2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、及びアセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、及びベンゾフェノン、3，3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3，3'，4，4'-テトラ-（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類又はキサントン類、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1，4，4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、及び2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらは安息香酸系又はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。これらの光重合開始剤は各々単独で又は適宜互いに組み合わせて配合される。

【0041】なお、例えばイミダゾリル2量体とアミノフェニル基を持つ環状ケトン、多環キノンと3級アミン又はメロシアンとトリアジン誘導体の組み合わせ、カチオン染料のボレート錯体等の光開始剤、増感剤等を適宜選択し、本発明のレジストインクを可視光又は近赤外線硬化性のものとすることができるが、紫外線硬化性を有する限りにおいてこれらを用いたものも含まれる。上記光開始剤等は可視光、近赤外線を用いるレーザ露光法等に特に有用である。

【0042】レジストインク中における光重合開始剤の配合量は、光硬化性と得られるレジストの物性の良好なバランスを得るために、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したインク成分全量に対して0.1～30

重量%であることが望ましい。光重合開始剤の配合量が0.1重量%未満であると、紫外線硬化性樹脂の重合を十分におこなえず、耐薬品性や耐熱性の低下をまねき、また光重合開始剤の配合量が30重量%を超えると、反応に寄与しない不要な光重合開始剤が多くなって無駄になる。

【0043】<D. 希釈剤について>希釈剤Dとしては、光重合性単量体又は有機溶剤を単独で又は併せて使用することができる。上記光重合性単量体として、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート等の水溶性単量体若しくは親水性単量体、及びジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロペンタニル(モノ又はジ)(メタ)アクリレート、シクロペンテニル(モノ又はジ)(メタ)アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステル等の非水溶性単量体、及びポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート単量体等が挙げられる。上記水溶性単量体、親水性単量体及び非水溶性単量体等の単量体は各々単独で或いは適宜互いに組み合わせ使用することができる。

【0044】また、上記有機溶剤としては、例えばエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級或いは多価のアルコール類、及びメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾー

ルシリーズ(丸善石油社製)、ソルベッソシリーズ(エクソン・ケミカル社製)等の石油系芳香族系混合溶剤及びセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、及びカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、及びプロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、及びジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。

【0045】上記水溶性単量体、親水性単量体及び非水溶性単量体等の光重合性単量体は、重合体成分等を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を与える。また、上記有機溶剤は、重合体成分等を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に乾燥により造膜させる。上記希釈剤Dとして光重合性単量体等の光重合性を有する成分はレジストインクに必ずしも配合する必要はないが、配合する場合におけるその合計量は、希釈剤として同様に配合されている有機溶剤を除外したインク成分全量に対して50重量%以下であることが望ましい。これを50重量%を越えて配合した場合は乾燥塗膜の表面粘着性が強くなり過ぎ、パターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接当てがって露光するときにネガマスクの汚損等の問題を生じ易い。

【0046】一方、上記光重合性単量体と同様に希釈剤として用いられる有機溶剤は単独で或いは2種以上の混合物で配合され、この成分は、ブリキュア時に速やかに揮散し、乾燥塗膜に残存しないように選択する必要がある。レジストインク中における有機溶剤の配合量は、インク成分全量に対して5重量%以上配合することが望ましく、これより少ない場合はインクの塗布が困難となり易い。なお、その好適な配合量は塗布方法により異なるので、該塗布方法に応じて適宜調節する必要がある。本発明のフォトソルダーレジストインクには、上記各成分の他に、例えばカプロラクタム、オキシム、マロン酸エステル等でブロックされたトリレンジイソシアネート、モルホリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート系のブロックドイソシアネート、及びn-ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン尿素共縮合樹脂、ベンゾグアナミン系共縮合樹脂等のアミノ樹脂等の熱硬化成分、及び紫外線硬化性エポキシアクリレート、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加したもの、及びスチレンー(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合

体、或いはこれらにさらにエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位の一つとしたビニル共重合体に、(メタ)アクリル酸を付加した紫外線硬化性重合体、及びスチレン-マレイン酸樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を加えることができる。

【0047】また、上記レジストインクには、必要に応じて、例えばイミダゾール誘導体、ポリアミン類、グアミン類、3級アミン類、4級アンモニウム塩類、ポリフェノール類、多塩基酸無水物等のエポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤類、及び硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー、炭酸カルシウム等の充填剤及び着色剤、及びシリコンやアクリレート共重合体、フッ素系界面活性剤等のレベリング剤、及びシランカップリング剤等の密着性付与剤、アエロジル等のチクソトロピー剤、及びハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等の重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤等の各種添加剤及び分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等をさらに加えても良い。

【0048】本発明のレジストインクは、例えば、各配合成分及び添加剤等を三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いる公知の混練方法によって調製される。その場合に、上記A～Dの成分の内の一部、例えばD成分の一部及びA成分を予め混合して分散させておき、これとは別にB、C及びD成分の一部を予め混合して分散させておき、使用時に本発明のレジストインクの配合組成になるように混合調製する方法を採っても良い。

【0049】上記のようにして得られた希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクを用いてプリント配線板製造用基板の表面(上面)に所定のソルダーレジストパターンを形成することによりプリント配線板7を製造することができる。その製造方法は、例えば既述のように、

(1) 予め表面に導体パターン5が形成されたプリント配線板製造用基板1にフォトソルダーレジストインクを浸漬法、スプレー法、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷などの方法で塗布し、当該基板の表面にフォトソルダーレジストインク層2を形成する塗布工程；(図7(a)参照)

(2) 塗布工程で形成されたフォトソルダーレジストインク層2を加熱してプリキュアすることにより、プリント配線板製造用基板1の表面に乾燥塗膜3を形成するプリキュア工程；(図7(b)参照)

(3) プリキュア工程でプリント配線板製造用基板2の表面に形成された乾燥塗膜3の表面にポリエチレンテレフタレート(PET)等で形成されるマスク4を真空

密着などの方法で密着させると共にマスク4側から乾燥塗膜3に紫外線を照射して、乾燥塗膜3をマスク4のパターンに対応させて選択的に露光する露光工程；(図7(c)参照)

(4) マスク4を乾燥塗膜3から剥離して除去した後、露光工程後の乾燥塗膜3において、選択的に未露光となっている部分8をアルカリ溶液を用いて除去し、露光硬化された乾燥塗膜3のパターンを形成する現像工程(図7(d)参照)及び

(5) 現像工程で形成されたプリント配線板製造用基板1の表面の乾燥塗膜3のパターンを硬化させてソルダーレジスト6を形成するポストバーク工程(図7(e)参照)から構成される。

【0050】上記(1)の塗布工程において、フォトソルダーレジストインクの塗布量は、 $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ と設定することができる。また上記(2)のプリキュア工程において、加熱温度は $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $5 \sim 90$ 分と設定することができる。また上記(3)の露光工程において、露光量の好適範囲はレジストインクの表面において $10 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ である。 10 mJ/cm^2 より低い場合、光硬化反応の不足によりレジストパターンの形成が不十分になりやすい。また 1000 mJ/cm^2 を超えても、それ以上有効な光硬化反応を得にくい場合が多い。即ち微細パターンの部分においては不必要な硬化が起こり解像不良を生じ易くなり、またガラスエポキシ基材からなる両面プリント配線板の製造等においては、所謂裏露光の問題が生じ易くなる。尚、本発明のインクは、厚膜レジストを形成する場合にも良好な性質を示すが、その中でも特にレジスト膜厚が $200 \mu\text{m}$ を超えるような著しく膜厚の厚いレジストを形成するときは、硬化深度を確保するため、露光量が 1000 mJ/cm^2 を超える方がよい場合がある。そのようなときは、レジスト膜厚に応じた露光量を選ぶことが好ましい。

【0051】さらに上記(4)の現像工程において、使用可能なアルカリ溶液は、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などを例示することができ、これらの濃度は $0.1 \sim 5$ 重量%に設定することができる。また上記(5)のポストバーク工程において、加熱温度は $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $10 \sim 100$ 分と設定することができる。

【0052】尚、図7及び上記(1)乃至(5)では片面プリント配線板の場合について述べたが、上記(1)乃至(5)の工程をプリント配線板製造用基板1の両方の表面で同時に進行(上記(3)の露光工程では両面同時露光機を用いる)させることによって、両面プリント配線板の製造もおこなうことができる。また例えば厚膜レジストを形成するときには、上記(1)の塗布工程と上記(2)のプリキュア(乾燥)工程を数回繰り返すことにより、所定の膜厚の乾燥塗膜3を形成してから上記

(3)乃至(5)の工程をおこなうようにする。

【0053】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPCにより測定されたものである。

【0054】各試料を固型分について10mg/mlとなる様にTHF溶液を調製し、各々インジェクション量100 μ lにて測定した。

測定条件

GPC測定装置：昭和電工社製SHODEX SYSTEM 11

カラム：SHODEX KF-800P、KF-005、KF-003及びKF-001の4本直列

移動層：THF

流量：1ml/分

カラム温度：45℃

検出器：RI

換算：ポリスチレン

【合成例1】還流冷却器、温度計、及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、エポキシ化合物、「エピクロンN-680」（商品名、大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量214/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 3200）300部をカルビトールアセテート100部に加熱溶解したものに、攪拌下に2，4-トリレンジイソシアネート8部、ジブチルスズジラウレート0.04部加え、常法により70～80℃で5時間反応させた。この反応液に「スワゾール1500」（商品名、丸善石油化学社製の芳香族系溶剤）を10部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル22部を加え、攪拌後に冷却し、エポキシ樹脂70%溶液（70%エポキシ樹脂（A-1）溶液）を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2270 cm^{-1} のイソシアネート基による吸収が消失しており2，4-トリレンジイソシアネートが定量的に反応したことを確認した。

【0055】上記溶液の溶媒を除去して、生成物（エポキシ樹脂（A-1））を得た。エポキシ樹脂（A-1）のGPCチャートを図1に、エポキシ樹脂（A-1）の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。エポキシ樹脂（A-1）のGPCピーク1の重量平均分子量は16000であった。なお、GPCの測定は以下の各合成例とも上記の条件で行ない、生成物の赤外線吸収スペクトルの測定はKBr法にて行った。

【合成例2】エポキシ化合物、エピクロンN-680の代わりに「エピクロンN-865」（商品名、大日本インキ化学工業社製のビスフェノールA-ノボラック型エ

ポキシ樹脂/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 7500）300部を、また2，4-トリレンジイソシアネートの代わりにイソホロンジイソシアネート10部を用い、さらにスワゾール1500の量を11部にした以外は、合成例1と同様の方法により、エポキシ樹脂70%溶液（70%エポキシ樹脂（A-2）溶液）を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2260 cm^{-1} のイソシアネート基による吸収が消失しておりイソホロンジイソシアネートが定量的に反応したことを確認した。

【0056】上記溶液の溶媒を除去して、生成物（エポキシ樹脂（A-2））を得た。エポキシ樹脂（A-2）のGPCチャートを図3に、エポキシ樹脂（A-2）の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。エポキシ樹脂（A-2）のGPCピーク1の重量平均分子量は26000であった。

【合成例3】エポキシ化合物、エピクロンN-680の代わりに「エピクロンN-770」（商品名、大日本インキ化学工業社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 10000）300部を用いた以外は、合成例1と同様の方法により、エポキシ樹脂70%溶液（70%エポキシ樹脂（A-3）溶液）を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2270 cm^{-1} のイソシアネート基による吸収が消失しており2，4-トリレンジイソシアネートが定量的に反応したことを確認した。

【0057】上記溶液の溶媒を除去して、生成物（エポキシ樹脂（A-3））を得た。エポキシ樹脂（A-3）のGPCチャートを図5に、エポキシ樹脂（A-3）の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。エポキシ樹脂（A-3）のGPCピーク1の重量平均分子量は27000であった。

【合成例4】「エピクロンN-680」（商品名、大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量214）214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応液を冷却した後、カルビトールアセテート66部、「スワゾール1500」（商品名、丸善石油化学社製の芳香族系溶剤）70部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に攪拌下に約3時間反応させ、65%エポキシアクリレート系感光性樹脂溶液を得た。

【合成例5】「SMA-1000A」（商品名、エルファトケム社製のスチレン-マレイン酸共重合体）150部をカルビトールアセテート149部に加熱溶解したものに、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ヒドロキノン0.1部、トリメチルアミン1部を

加え、常法により90℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール22部を加え、100℃に昇温すると共に攪拌下に約12時間反応させ、60%無水マレイン酸共重合体系感光性樹脂溶液を得た。

〔参考例1〕「エピクロンN-680」（商品名、大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 214）214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ハイドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却し、65%エポキシアクリレート溶液を得た。

〔実施例1〕上記合成例1の70%エポキシ樹脂（A-1）溶液12部と、上記合成例4の65%エポキシアクリレート系感光性樹脂溶液50部とを攪拌混合し、エポ

キシ樹脂組成物を得た。

〔実施例2〕上記合成例2の70%エポキシ樹脂（A-2）溶液12部と、上記合成例4の65%エポキシアクリレート系感光性樹脂溶液50部とを攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

〔実施例3〕上記合成例3の70%エポキシ樹脂（A-3）溶液12部と、上記合成例5の60%無水マレイン酸共重合体系感光性樹脂溶液50部とを攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

〔実施例4乃至7及び比較例1乃至3〕表1に示す各配合組成（単位は重量部）の配合成分を三本ロールで混練し、実施例及び比較例の希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトリソレジストインクを得た。

【0058】

【表1】

配合成分	実施例				比較例		
	4	5	6	7	1	2	3
70%エポキシ樹脂（A-1）溶液	12			9			
70%エポキシ樹脂（A-2）溶液		12					
70%エポキシ樹脂（A-3）溶液			12				
エピクロンN-680				2	10		
YX 4000 (注1)						9	
TEPIC-S (注2)							6
65%エポキシアクリレート系感光性樹脂溶液	50	50			50	50	
60%無水マレイン酸共重合体系感光性樹脂溶液			50	60			50
65%エポキシアクリレート溶液	3						3
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	7	7	7	7	4	4	7
イルガキュアー 907 (注3)	4	4	4	4	4	4	4
カヤキュアー DETX-S (注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
モダフロー (注5)	1	1	1	1	1	1	1
シリカ（平均粒径 1μm）	10	10	7	7	10	10	7
硫酸バリウム	17	20	20	20	17	17	20
メラミン	1	1	1	1	1	1	1
フタロシアニン・グリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルビトールアセテート				1	3	3	3

【0059】（注1）「YX 4000」（商品名）はエポキシ当量195の油化シエルエポキシ社製エポキシ化合物である。

（注2）「TEPIC-S」（商品名）はエポキシ当量100の日産化学工業社製エポキシ樹脂である。

（注3）「イルガキュアー907」（商品名）はチバガイギー社製光重合開始剤である。

（注4）「カヤキュアーDETX-S」（商品名）は日本化薬社製光重合開始剤である。

（注5）「モダフロー」（商品名）はモンサント社製レベリング剤である。

【0060】各レジストインク及びそれにより最終的にソルダーレジストの形成されたプリント配線板の各性能を下記の試験方法で評価し、それらの試験結果を表2に示した。

〔レジストインクの性能評価〕

ー表面粘着性ー

レジストインクを厚み35μmの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により

塗布し、溶剤を揮発させるために80℃で乾燥時間10、20及び30分の各乾燥条件でプリキュアを行い、膜厚20μmの乾燥塗膜を有する3種類の試験片を各インクについて作成した。その後、ORCHMW201GX（オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にてパターンを描いたマスクを乾燥塗膜面に直接当てがうと共に減圧密着させ、150mJ/cm²の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。

【0061】評価方法は次の通りである。

×：マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクパターンが毀損した。

△：マスクを取り外した後、乾燥塗膜上にマスクの貼付痕が認められた。

○：マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。

ープリキュア許容幅（プリキュア時間許容幅）ー

レジストインクを厚み35μmの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により

塗布し、溶剤を揮発させるために80℃で乾燥時間10、20、30、40、50、60、70及び80分の各乾燥条件でプリキュアを行い、膜厚20μmの乾燥塗膜を有する8種類の試験片を各インクについて作成した。その後、パターンを描いたマスクを乾燥塗膜面に直接当てがって密着させ、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像性及び露光硬化された乾燥塗膜のパターンの形成状態を観察した。

【0062】評価方法は次の通りである。

×：未露光部も現像による除去が困難であり、パターン形成が不可能であった。

△：未露光部の現像に長時間を要し、また微細なパターン部分についてはパターン形成が不可能であった。

○：未露光部の現像は容易で、シャープなパターンを得ることができた。

－残存ステップ段－

レジストインクを厚み35μmの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために80℃で乾燥時間20分の乾燥条件でプリキュアを行ない、膜厚20μmの乾燥塗膜を有する試験片を各インクについて作成した。その後、ORC HMW201GX（オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にて、ステップタブレットPHOTEC21段（日立化成工業社製の露光テスト用マスク）を乾燥塗膜に直接当てがうと共に減圧密着させ、各々50及び150mJ/cm²の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像後の残存ステップ段数を求め、露光感度の目安とした。

〔プリント配線板の性能評価〕次に、各レジストインクにより製造されるプリント配線板の性能を確認するため、順次下記（1）から（5）の工程を経ることによりテストピースを作成した。

（1）＜塗布工程＞ 液状フォトリソレジストインクを厚み35μmの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板に予めエッチングして導体パターンを形成しておいたプリント配線板製造用基板1の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板1の表面にレジストインク層2を形成させた。

（2）＜プリキュア工程＞ 塗布工程の後、基板1の表面のレジストインク層2中の溶剤を揮発させるために80℃でプリキュアを20分行ない、膜厚20μmの乾燥塗膜3を得た。

（3）＜露光工程＞ その後、パターンを描いたマスク4を乾燥塗膜3の表面に直接当てがうとともに各レジストインクにおいていずれも150mJ/cm²の紫外線を照射し、基板1の表面の乾燥塗膜3の選択的露光を行った。

（4）＜現像工程＞ 露光工程後の乾燥塗膜3において、選択的に未露光となっている部分を、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより除去し、基板1の表面に露光硬化された乾燥塗膜3のパターンを形成させた。

（5）＜ポストバーク工程＞ 現像工程で得られた、露光硬化された乾燥塗膜3のパターンが形成されているプリント配線板製造用基板1を150℃で30分間加熱し、乾燥塗膜3の硬化を行ってソルダーレジスト6を形成して、テストピースを得た。

【0063】上記工程で得られたテストピースについて以下の評価を行った。

－解像性－

線幅及び線間が共に40μmの同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるソルダーレジスト6のパターンの形成状態を観察した。評価方法は次の通りである。

×：パターンが形成されなかった。

△：パターンは一応形成されるものの、その一部が欠落していた。

○：シャープなパターンを得ることができた。

－はんだ耐熱性－

フラックスとしてLONCO 3355-11（ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス）を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを260℃の溶融はんだ浴に10秒間浸漬し（浸漬の回数は1回と5回）、水洗した後、表面白化の程度を観察した。また、クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験をJIS D 0202に準拠して行い、密着状態の変化を観察した。

【0064】表面白化の評価方法は次の通りである。

×：著しく白化した。

△：僅かに白化が認められた。

○：異常を生じなかった。

密着性の評価方法は次の通りである。

×：クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた。

△：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた。

○：クロスカット部分の剥離を生じなかった。

－その他の試験項目－

鉛筆硬度をJIS K 5400に準拠して測定し、その他は常法により評価した。

【0065】

【表2】

試験項目			実 証 例				比 較 例				
			4	5	6	7	1	2	3		
プリキミ特性 乾燥特性	表面粘着性	乾燥時間：10分	○	○	○	○	△	○	△		
		乾燥時間：20分	○	○	○	○	○	○	△		
	プリキミ許容幅	乾燥時間：30分	○	○	○	○	○	○	△		
		乾燥時間：10分	○	○	○	○	○	○	○		
		乾燥時間：20分	○	○	○	○	○	○	○		
		乾燥時間：30分	○	○	○	○	○	○	○		
		乾燥時間：40分	○	○	○	○	○	○	○		
		乾燥時間：50分	○	○	○	○	×	○	○		
		乾燥時間：60分	○	○	○	○	×	○	○		
		乾燥時間：70分	○	○	○	○	×	○	△		
乾燥時間：80分	○	○	○	○	×	△	△				
露光量：50mJ/cm ²	8	8	6	6	6	5	5				
露光量：150mJ/cm ²	9	9	9	9	8	8	8				
テストピースの特性	解像性		○	○	○	○	○	○	○		
	鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H		
	表面光沢		○	○	○	○	○	○	○		
	ソルダーレジストと基板の密着性		○	○	○	○	○	○	○		
	はんだ耐熱性	はんだ 1回	白 化	○	○	○	○	○	○	○	
		密着性		○	○	○	○	○	○	○	
			はんだ 5回	白 化	○	○	○	○	○	○	○
			密着性	○	○	○	○	△	×	△	
	耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○		
	耐酸性		○	○	○	○	○	○	○		
耐金めつき性		○	○	○	○	△	△	△			
耐電蝕性		○	○	○	○	○	○	○			

【0066】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に記載の発明は、エポキシ化合物を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したエポキシ樹脂と、光重合可能なエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂とを含んでいるので、プリキユア後の指触乾燥性良好で、プリキユア許容幅が広い、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを調製することができるものである。

【0067】また本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物に光重合開始剤及び希釈剤とを含んでいるので、プリキユア後の指触乾燥性良好で、プリキユア許容幅が広い、また優れた解像性及び感度を有するものである。さらに基板との密着性に優れると共に、優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めつき性等を有するソルダーレジストを形成することができるものである。

【0068】また本発明の請求項3に記載の発明は、鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物が芳香族エポキシ樹脂であるので、耐薬品性が高く、機械的強度の大きいソルダーレジストを得ることができるものである。また本発明の請求項4に記載の発明は、鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物がノボラック型エポキシ樹脂であるので、鎖延長したエポキシ樹脂をエポキシ当量を低くかつ大きな分子量で得ることができ、ポストバーク時に十分に硬化させることができるものである。

る。

【0069】また本発明の請求項5に記載の発明は、請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し硬化させてソルダーレジストを形成したので、ソルダーレジストと基板の密着性を高くすることができると共に、ソルダーレジストの耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びにはんだ耐熱性及び耐金めつき性等を高くすることができるものである。

【0070】また本発明の請求項6に記載の発明は、請求項2から4の何れか1項に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリキユアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジストを形成したので、プリキユア後の指触乾燥性良好で、プリキユア許容幅を広くすることができ、プリキユア後のプリント配線板製造用基板の長期保存が可能となるものである。またソルダーレジストと基板の密着性を高くすることができると共に、ソルダーレジストの耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びにはんだ耐熱性及び耐金めつき性等を高くすることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合成例1で生成したエポキシ樹脂（A-1）のGPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム（単位：分）を表す。

【図2】本発明の合成例1で生成したエポキシ樹脂（A-1）の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図3】本発明の合成例2で生成したエポキシ樹脂（A

ー2)のGPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム(単位:分)を表す。

【図4】本発明の合成例2で生成したエポキシ樹脂(A-2)の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図5】本発明の合成例3で生成したエポキシ樹脂(A-3)のGPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム

イム(単位:分)を表す。

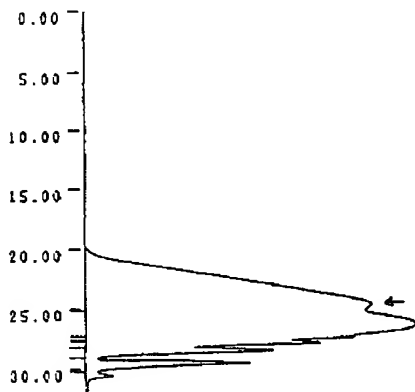
【図6】本発明の合成例3で生成したエポキシ樹脂(A-3)の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図7】(a)乃至(e)は本発明のプリント配線板の製造方法を示す工程図である。

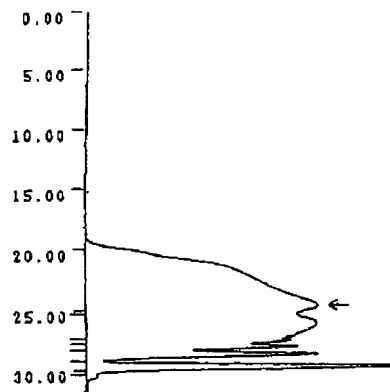
【符号の説明】

- 1 基板
- 6 ソルダーレジスト

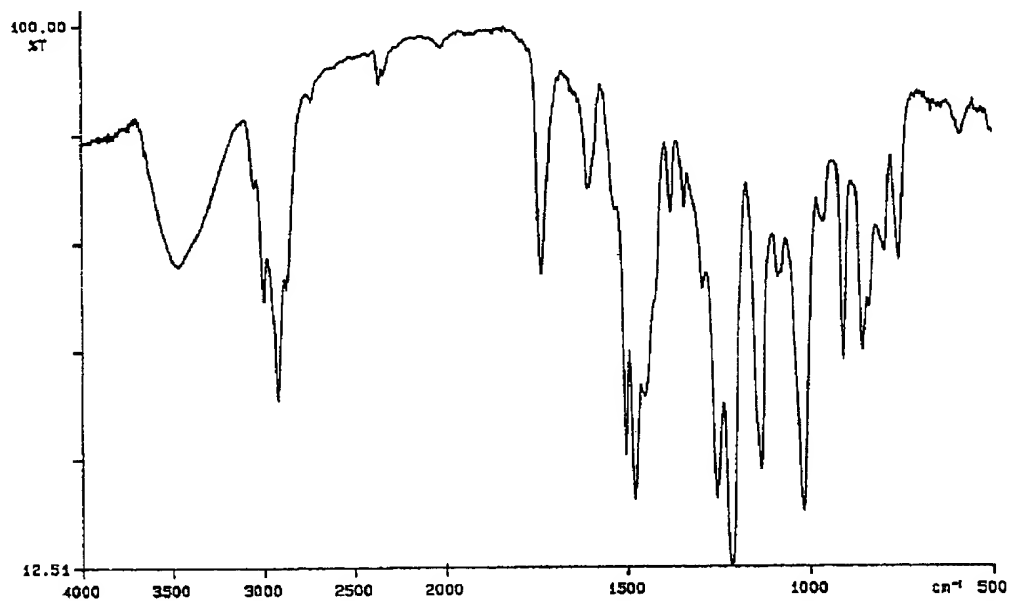
【図1】



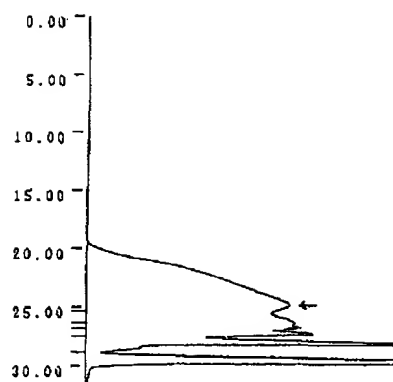
【図5】



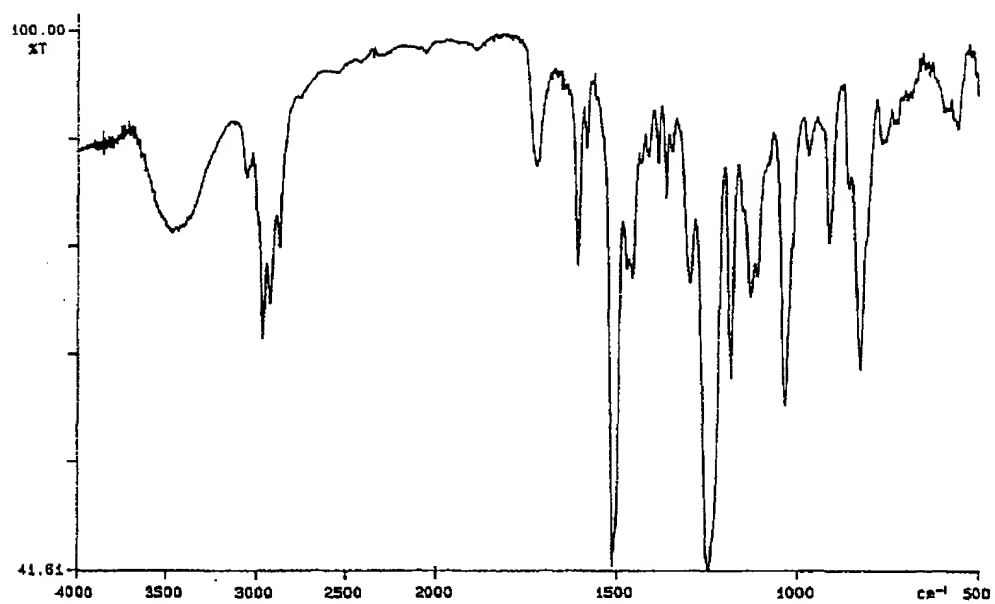
【図2】



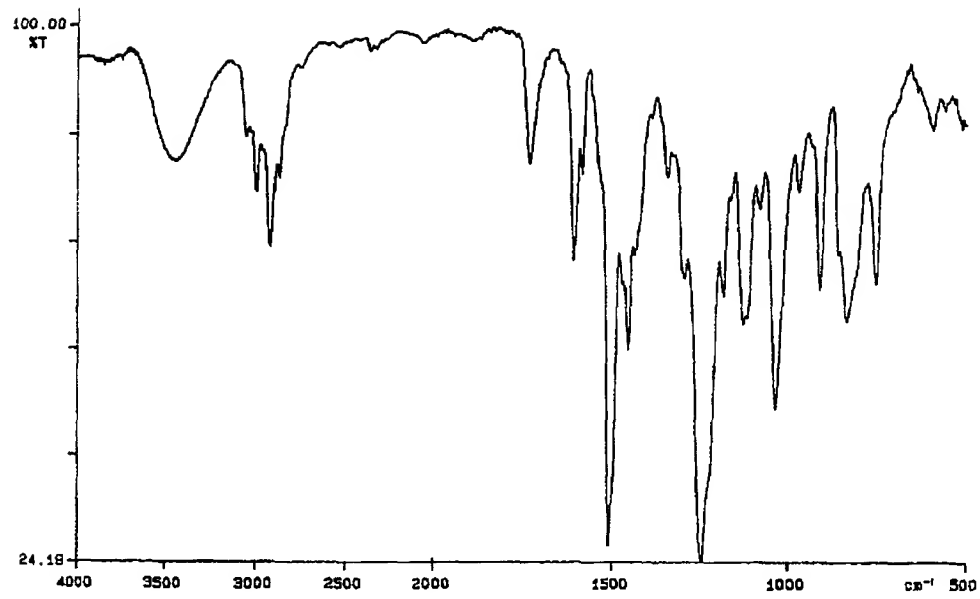
【図 3】



【図 4】

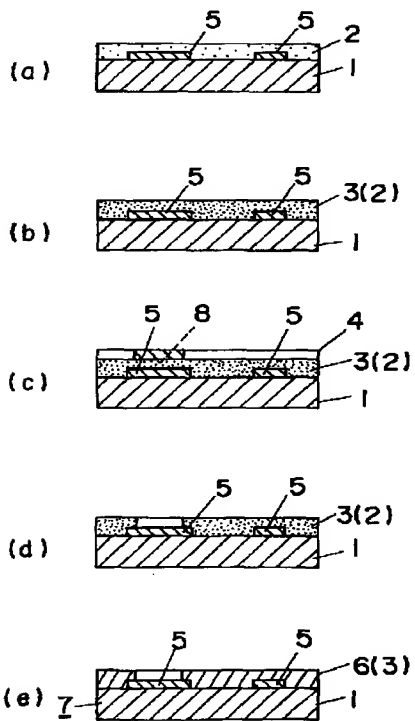


【図6】



【図7】

- 1 基板
6 ソルダーレジスト



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	P T W		C 0 9 D 11/02	P T W
135/00	P F W		135/00	P F W
163/10	P D Y		163/10	P D Y
H 0 5 K 3/28			H 0 5 K 3/28	D

(72) 発明者 小田 俊和
京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化
学工業株式会社内